

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-186016

(43)Date of publication of application : 09.07.1999

(51)Int.Cl.

H01F 1/08  
C22C 33/02  
C22C 38/00  
H01F 1/053  
H01F 41/02

(21)Application number : 09-352758

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 22.12.1997

(72)Inventor : ITO TAKU  
OHASHI TAKESHI  
TAWARA YOSHIO  
NOMURA TADAO  
MINOWA TAKEHISA

(54) RARE-EARTH ELEMENT-IRON-BORON PERMANENT MAGNET AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rare-earth element-Fe-B permanent magnet which is unisotropic and has high magnetic characteristics, and its manufacturing method.

SOLUTION: An alloy having mixed texture is manufactured through the use of a strip casting method. In the mixed texture, rich alloy phase of Fe and/or Co and/or Fe and Co which densely contains one element from among Fe, Co, Fe alloy and Co alloy is made fine particles whose diameter is at most 1  $\mu$ m, and dispersed and deposited in R<sub>2</sub>(Fe, Co)<sub>14</sub>B compound phase (R is at least one kind of rare-earth element containing Y). This alloy is mixed with an R-T alloy (T is Fe and/or Co), the melting point of which is lower than that of the above alloy and/or RT-B alloy and/or R-T-M-B alloy (M is at least one kind of element selected from among the elements of Al, Si, Ti, V, Cr, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, and W), ground, orientation-molded in magnetic field and sintered.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-186016

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月9日

(51) Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	F I
H 0 1 F 1/08		H 0 1 F 1/08 B
C 2 2 C 33/02		C 2 2 C 33/02 H
38/00	3 0 3	38/00 3 0 3 D
H 0 1 F 1/053		H 0 1 F 41/02 G
41/02		1/04 H
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-352758

(22) 出願日 平成9年(1997)12月22日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 伊藤 卓

福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 大橋 健

福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 俵 好夫

福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内

(74) 代理人 弁理士 山本 亮一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類元素・鉄・ボロン系永久磁石およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 異方性で磁気特性が高い希土類元素 鉄 ボロン永久磁石とその製造方法の提供。

【解決手段】 ストリップキャスト法を用いて、 $R_2(Fe, Co)_{14}B$ 化合物相 (RはYを含む希土類元素の1種以上) 中に、Fe、Co、Fe合金、Co合金のいずれか1つを濃く含有するFeまたは/およびCoまたは/およびFeとCoの合金のリッチ相が粒径 $1\mu m$ 以下の微粒子となって分散析出した混合組織を有する合金を作製し、これをその合金より融点の低いR-T合金 (TはFeおよび/またはCo) または/およびR-T-B合金または/およびR-T-M-B合金 (MはAl, Si, Ti, V, Cr, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, Wの元素のいずれかより選ばれた1以上の元素) と混合し、粉碎、磁場中配向成形、焼結する希土類元素 鉄 ボロン系永久磁石の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $R_2(Fe, Co)_{14}B$ 化合物相(RはYを含む希土類元素の1種以上)内部に、Fe、Co、Fe合金、Co合金のいずれか1つを濃く含有するFeまたは/およびCoまたは/およびFeとCoの合金のリッチ相が粒径 $1\mu m$ 以下の微粒子となって分散析出した混合組織を持つことを特徴とする希土類元素 鉄 ボロン系永久磁石。

【請求項2】 R(RはYを含む希土類元素の1種以上)が6~15原子%、Feが70~92原子%、Coが0.1~40原子%、Bが1~10原子%である請求項1に記載の希土類元素 鉄 ボロン系永久磁石。

【請求項3】  $R_2(Fe, Co)_{14}B$ 化合物相(RはYを含む希土類元素の1種以上)の磁化容易軸方向が配向し、異方性磁石である請求項1または請求項2に記載の希土類元素 鉄 ボロン系永久磁石。

【請求項4】 ストリップキャスト法を用いて、 $R_2(Fe, Co)_{14}B$ 化合物相(RはYを含む希土類元素の1種以上)中に、Fe、Co、Fe合金、Co合金のいずれか1つを濃く含有するFeまたは/およびCoまたは/およびFeとCoの合金のリッチ相が粒径 $1\mu m$ 以下の微粒子となって分散析出した混合組織を有する合金を作製し、これをその合金より融点の低いR-T合金(TはFeおよび/またはCo)または/およびR-T-B合金(TはFeおよび/またはCo)または/およびR-T-M-B合金(TはFeおよび/またはCo、MはAl、Si、Ti、V、Cr、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wのいずれかより選ばれた1または2つ以上の元素)と混合し、粉碎、磁場中配向、焼結することを特徴とする希土類元素 鉄 ボロン系永久磁石の製造方法。

【請求項5】 ストリップキャスト法を行う際にロールの周速度が0.5m/秒以上40m/秒以下である請求項4に記載の希土類元素 鉄 ボロン系永久磁石の製造方法。

【請求項6】 ストリップキャスト法を行う際に冷却室内雰囲気圧が1気圧以下である請求項4または請求項5に記載の希土類元素 鉄 ボロン系永久磁石の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子 電気機器産業分野で有用な、希土類元素 鉄 ボロン系永久磁石およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】R(RはYを含む希土類元素の1種以上、以下同じ)、Fe、Co、Bからなる永久磁石、特にRとしてNdを主成分とする希土類磁石は、その磁気特性の高さから電子 電気機器産業の分野において、広く利用されている。希土類磁石合金粉末の製造法とし

て、溶解粉碎法と直接還元拡散法がある。前者は、原料として金属を用い、それを所要の組成に秤量し、全体を溶解して合金化し、これを粉碎し所要粒度の合金粉末とする方法である。一方後者は、原料に希土類酸化物、Fe粉、Fe-B合金粉等を使用し、これを所要の組成に秤量したのち十分に混合し、これらをCa等還元剤と共に加熱することで、酸化物の還元反応および拡散反応を同時に行い、合金粉末を作製する方法である。

【0003】溶解粉碎法は、合金の組成を容易に制御できるという利点を持っているが、溶解に際して高温と厳しい雰囲気制御が要求されること、原料として高価な希土類金属を用いること等の欠点がある。また、鑄造時に初晶のFeが析出しやすく、同時に希土類のリッチ相が偏析する。直接還元拡散法は、比較的安価な希土類酸化物を原料として用いること、あまり高い温度を必要としないこと、得られる合金が粉末状で粗粉碎の工程を必要としないこと等の利点があるが、合金組成の制御が難しいこと、還元拡散反応後の不要な還元剤あるいは還元により生じた酸化物を水洗する際に、合金の酸素濃度が上昇してしまうこと等の欠点がある。また化合物生成の原理上、 $R_2Fe_{14}B$ 主相の周囲に希土類のリッチ相が生成され、溶解粉碎法に比べ偏析は小さくなるが、同時に酸化しやすく、磁石特性のバラツキの原因となる。

【0004】一般に希土類 鉄 ボロン系永久磁石の磁気特性を向上させるためには、永久磁石中の強磁性層であり主相の $R_2Fe_{14}B$ 相の割合を増やすことが有効である。しかし、前記の方法では、組成を主相の $R_2Fe_{14}B$ に近づけると、合金中の初晶の粗大Feや希土類リッチ相の偏析が大きくなり、同時に粉碎時に粉碎が困難になるという問題がある。

【0005】これを改善する方法として、二合金法が挙げられる。これは、希土類永久磁石中で主に強磁性相であり主相の $R_2Fe_{14}B$ となる部分の合金と、焼結を促進し同時に主相表面をクリーニングし保磁力を増大させる希土類リッチ相となる合金を別々に作り、混合、粉碎、焼結する方法である。ただし、この方法において主相となる合金には、初晶の粗大Feの偏析が起りやすくなるので、適当な温度で熱処理し、合金を均質化してやる必要がある。

【0006】溶解粉碎法の欠点である結晶粒の粗大化、初晶のFeの析出および粗大化を防止するために、合金の熔湯を単ロールまたは双ロールを用いて急冷するストリップキャスト法がある。この方法では、冷却の際のロールの回転数、熔湯の噴出量および冷却室内雰囲気圧を適当に調節することによって、熔湯の冷却速度を変えることができ、それにより粗大な初晶Feをなくし、同時に均質で適当な結晶粒径の主相 $R_2Fe_{14}B$ をもつ合金の薄帯を得ることが出来る。

【0007】一方、等方性磁石の製造法では、メルトスパン法がある。これは、ストリップキャスト法と

同様に合金の熔湯を単ロールまたは双ロールを用いて急冷する方法であるが、冷却速度が非常に早く、アモルファスあるいは微結晶の合金の薄帯が得られる。薄帯を適当な条件で熱処理すると、主相の $R_2Fe_{14}B$ 相が結晶成長し、保磁力を持つようになり、等方性の永久磁石が得られる。

【0008】また、最近この方法により $Nd_2Fe_{14}B/Fe$ 、 $Nd_2Fe_{14}B/Fe_3B$ 等のハード相とソフト相の複合材料が作製された。これらの磁石では、合金中に共にナノスケールのハード相とソフト相が混在し、磁氣的に交換結合して、あたかも単一のハード相であるかのような減磁曲線が得られている。これらは、減磁曲線において、磁化が外部磁界の変化に対し可逆的にスプリングバックする特異な挙動を示すため、交換スプリング磁石と呼ばれている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】現在では、異方性焼結磁石は様々な改良の結果、理論的限界の $BH_{max} = 64 \text{ MGOe}$ に迫る、 $50 \text{ MGOe}$ のものも量産されようとしている。しかし、 $Fe$ などに比べて飽和磁化の低い $R_2Fe_{14}B$ を主相としているため、磁気特性の改善も限界に近づいてきている。一方、交換スプリング磁石は、 $R_2Fe_{14}B$ 相の他に飽和磁化の高い $Fe$ や $Fe_3B$ の様な相も含んでいるため、潜在的な磁気特性は高いが、メルトスパン法で作製された合金を熱処理して製造されるので、 $R_2Fe_{14}B$ 相は等方性で磁化容易軸がバラバラの方向を向いている。したがって、焼結磁石のような異方的で磁気特性の高いものは得られていない。本発明は、異方性磁気特性の高い希土類元素 鉄 ボロン永久磁石とその製造方法の提供を課題とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、異方性の交換スプリング磁石を得るために様々な方法を考察、検討した結果、本発明を完成させた。すなわち本発明は、 $R_2(Fe, Co)_{14}B$ 化合物相内部に、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Fe$ 合金、 $Co$ 合金のいずれか1つを濃く含有する $Fe$ または/および $Co$ または/および $Fe$ と $Co$ の合金のリッチ相が粒径 $1 \mu m$ 以下の微粒子となって分散析出した混合組織を持つことを特徴とする希土類元素 鉄 ボロン系永久磁石、および、ストリップキャスト法を用いて、 $R_2(Fe, Co)_{14}B$ 化合物相中に、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Fe$ 合金、 $Co$ 合金のいずれか1つ以上を濃く含有する $Fe$ または/および $Co$ または/および $Fe$ と $Co$ の合金のリッチ相が粒径 $1 \mu m$ 以下の微粒子となって分散析出した混合組織を有する合金を作製し、それをその合金より融点の低い $R-T$ 合金( $T$ は $Fe$ および/または $Co$ 、以下同じ)または/および $R-T-B$ 合金または/および $R-T-M-B$ 合金( $M$ は $Al$ 、 $Si$ 、 $Ti$ 、 $V$ 、 $Cr$ 、 $Ni$ 、 $Cu$ 、 $Zr$ 、 $Nb$ 、 $Mo$ 、 $Hf$ 、 $Ta$ 、 $W$ のいずれかより選ばれた1または2つ以上の元

素、以下同じ)と混合し、粉碎、磁場中配向、焼結することを特徴とする希土類元素 鉄 ボロン系永久磁石の製造方法を要旨とするものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の永久磁石は適当な組成、条件のストリップキャスト法により、ナノスケールのソフト相が点在する粒径 $2 \sim 10 \mu m$ の $R_2(Fe, Co)_{14}B$ 化合物相をもつ主相合金を作り、これを低融点希土類リッチ相を含む助剤合金と混合し、粉碎、磁場中配向成形、焼結して製造されるものである。本発明の特徴は、

「適当な組成の合金、急冷条件を用いたストリップキャスト法で、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Fe$ 合金、 $Co$ 合金が90重量%以上含まれる $Fe$ のリッチ相または/および $Co$ のリッチ相(以下 $T'$ リッチ相と呼ぶ)が、ナノスケールの微粒子となって内部に微細に分散して存在している粒径 $2 \sim 10 \mu m$ の $R_2(Fe, Co)_{14}B$ 化合物相からなる薄帯合金が得られる。

「得られた薄帯合金を主相合金とし、これをより低融点の助剤合金と混合、粉碎、磁場中配向成形、焼結するいわゆる二合金法により、異方性の焼結磁石が得られる。

「同時に、薄帯合金がナノスケールのソフト相をハード相中に含むことにより、保磁力の高い硬質磁性相と、軟質磁性を持つ $T'$ リッチ相が交換結合し、硬質磁性相の持つ保磁力を維持しながら、高い飽和磁化を持つ異方性希土類元素 鉄 ボロン系永久磁石合金を実現するものである。

【0012】以下に、これをさらに詳述する。まず主相合金を予め熔解して作製する。合金の組成は、 $R$ は5～14原子%とする。 $R$ が5原子%未満だと、保磁力を維持するための主相 $R_2(Fe, Co)_{14}B$ が不足し、14原子%を超えると、主相 $R_2(Fe, Co)_{14}B$ の割合が増え、もはや $T'$ リッチ相が析出しなくなる。 $B$ は3～20原子%とする。 $B$ が3原子%未満だと微細な $T'$ リッチ相の析出が起こりにくくなり、粗大な析出物となり、20原子%を超えると常磁性相が析出し、保磁力を低下させる。 $Fe$ または/および $Co$ は、65～93原子%とする。これが、65原子%未満だと常磁性相の析出が多くなり保磁力を低下させ、93原子%を超えると、主相 $R_2(Fe, Co)_{14}B$ 中の $T'$ リッチ相の割合が大きくなり、永久磁石の飽和磁化を大きくするが、合金の融点をあげ同時に粗大な析出物となる。

【0013】次いで作製した主相合金の熔湯を単ロール法あるいは双ロール法等によるストリップキャスト法により急冷して薄帯を作製する。ロールの周速度は、 $0.5 \sim 40 \text{ m/秒}$ とする。周速度が $0.5 \text{ m/秒}$ 未満だと冷却速度が足りず、ナノスケールの $T'$ リッチ相が析出せず、粗大な初晶として析出してしまい、こうして析出した粗大なソフト相はもはやハード相と交換結合しない。一方周速度が $40 \text{ m/秒}$ を超えると、微細なソフト相

は析出するが、ハード相である $R_2$  (Fe, Co) $_{14}B$ 相の結晶粒径も小さくなり、後の粉碎工程で単磁区になるように粉碎できず、磁場中配向成形しても、異方性磁石とならない。

【0014】助剤合金を熔解する。助剤合金としては、主相合金より融点の低いものがよく、R-T合金または／およびR-T-B合金または／およびR-T-M-B合金とする。いずれの助剤合金の場合も、Rの含有量が大きくなるほど融点は低くなり、Tの含有量が大きくなるほど融点は高くなる。Bは添加量が多いと、常磁性相が析出し磁気特性を落とす。Mは焼結した永久磁石の保磁力を増加させるが、入れ過ぎると主相中の元素と合金を作り、主相 $R_2$  (Fe, Co) $_{14}B$ の割合を減らすため、飽和磁化を減少させる。したがってR-T合金ではRは12～80原子%、残部T、R-T-B合金ではRは12～80原子%、Bは10原子%以下、残部T、R-T-M-B合金ではRは12～80原子%、Bは10原子%以下、Mは5原子%以下、残部Tとする。助剤合金は、鑄造した合金をそのまま用いても良いし、より偏析の少ない均一な合金を得るために、ストリップキャスティング法を用いて、急冷薄帯としても良い。

【0015】次いで主相合金および助剤合金を粉碎する。粉碎は、 $N_2$ 、Ar等の不活性雰囲気中で行う。組成により、これらの合金が粉碎しにくい場合、予め水素化処理および脱水素化処理を行って、粉碎をしやすくしてもよい。水素化条件は、0～50℃、 $H_2$ 圧1.5～3気圧、0.5～10時間で、脱水素化条件は、200～600℃、真空中、0.5～10時間である。まず主相合金および助剤合金をジョークラッシャー等を用いて粗粉碎する。粗粉碎した主相合金および助剤合金を所定の組成に混合する。このとき組成が、Rが6～15原子%、Feが70～92原子%、Coが0.1～40原子%、Bが1～10原子%、残部がMとなるように混合する。組成の各成分がこの範囲外では焼結が十分に行われなかったり、残留磁化を落としたりする。混合合金をボールミル、ジェットミル等で微粉碎する。混合合金は主相合金中の $R_2$  (Fe, Co) $_{14}B$ 相が単磁区となる粒径の1～10 $\mu m$ の範囲に粉碎する。

【0016】次に微粉碎した混合合金を磁場中配向成形する。磁場中配向成形の条件は、磁場5～15kOe、成

形圧力300～2,000 kgf/cm<sup>2</sup>が好ましい。

【0017】次いで磁場中配向成形した圧粉体を焼結する。焼結条件は、 $N_2$ 、Ar等の不活性雰囲気中または真空中で、焼結温度1,050～1,200℃とする。焼結温度が1,050℃未満だと、焼結体の密度が十分上がらず、同時に保磁力も低く、1,200℃を超えると、 $R_2$  (Fe, Co) $_{14}B$ 相が大きく粒成長し、保磁力が下がる。

【0018】

【実施例】次に本発明の実施の形態を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1～3)表1の組成になるように、合金を高周波溶解炉にて予め作製した。この合金をそれぞれ、約1kgずつ取り出し、底部に幅1mm長さ35mmのスリットを有する石英管に入れ、高周波加熱した。加熱は、圧力26cmHgのAr雰囲気中で行った。熔湯の温度が1,350℃になったところで、湯面をArガスにより加圧して、ロール周速度10m/秒にて回転している銅ロール面に2mmの高さから熔湯を噴出させて、急冷薄帯を作製した。作製した薄帯は、幅10～15mm、厚さ50～100 $\mu m$ であり、EPMAで観察したところ、粒径2～5 $\mu m$ のNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相内部に0.5 $\mu m$ 以下の微細なT'リッチ相が析出している組織を有していた。この薄帯に水素化、脱水素化処理を行った。水素化条件は20℃、水素圧2気圧、2時間で行い、脱水素化条件は、500℃、真空中、4時間である。この薄帯をジョークラッシャー、ブラウンミルを用いて、平均粒径500 $\mu m$ の主相合金粉末とした。次いで表2に示す組成の元素を表の割合に混合溶解して助剤合金を作製し、ジョークラッシャー、ブラウンミルを用いてこれを平均粒径400 $\mu m$ に粗粉碎し助剤合金粉末を作製した。主相合金粉末88重量%、残部助剤合金粉末として、Vブレンダーを用いて混合した後、ジェットミルを用いてこれを平均粒径3 $\mu m$ に微粉碎した。微粉碎して得た粉末を磁場10kOe、成形圧力500 kgf/cm<sup>2</sup>で磁場中配向成形した。成形して得られた圧粉体を真空中で1,120℃で2時間焼結して、異方性永久磁石が得られた。得られた磁石の磁気特性を表3に示す。

【0019】

【表1】

元 素		Nd	Fe	Co	B
実 施 例	1	10.5	83	1	5.5
	2	9	84	1	6
	3	8.5	83.5	1	7

単位は原子%

【0020】

【表2】

7

元素	Nd	Dy	Fe	Co	B	Cu	Al
	45	13	15	23	1	2	1

【0021】  
【表3】

単位は原子%

磁気特性		保磁力 (kOe)	残留磁化 (kG)
実施例	1	3.1	13.1
	2	2.5	13.5
	3	2.9	13.2

【0022】（比較例1～3）合金組成を比較例1は実施例1の、比較例2は実施例2の、比較例3は実施例3の表1の組成とそれぞれ同じになるようにして、高周波熔解して鑄造し、比較例1～3の合金を作製した。これらの合金をEPMAで測定したところ、平均粒径100  $\mu$ mのNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相とともに平均粒径200  $\mu$ mのT'リッチ相が析出している組織を有していた。その合金を

実施例と同様にジョークラッシャー、ブラウンミルを用いて粗粉碎した。この合金粉末を用いて、実施例と同様に焼結磁石を作製した。これらの磁石の磁気特性を表4に示す。

【0023】  
【表4】

磁気特性		保磁力 (kOe)	残留磁化 (kG)
比較例	1	0.2	6.5
	2	0.1	5.5
	3	0.2	6.3

【0024】

【発明の効果】本発明によれば、ハード相の内部に、微細なソフト相が分散していることにより、ハード相とソ

フト相が交換結合して、ハード相の保磁力を維持しながら、高い飽和磁化を持つ希土類元素 鉄 ボロン系異方性永久磁石合金を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 野村 忠雄

福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内

(72)発明者 美濃輪 武久

福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内